



(19) **SU** <sup>(11)</sup> **1 721 997** <sup>(13)</sup> **A1**  
(51) МПК<sup>6</sup> **С 03 В 37/023**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО  
ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ  
СССР**

(21), (22) Заявка: 4808458/33, 02.04.1980

(44) Дата публикации: 20.06.1986

(56) Ссылки: Бегров А.М., Бейдалов П.М. и др.  
Волоконные световоды среднего ИК-диапазона  
на основе  $\text{As-S}$  и  $\text{As-Se}$  с оптическими  
потерями менее 1 дБ/м, Квантовая  
электроника, 1983, т.10, № 9, с.1906-1907.

(71) Заявитель:  
Институт химии высокоэнергетических веществ АН  
СССР

(72) Изобретатели: Давыдов Г.Г.,  
Чурбанов М.Ф., Скрипачев И.В., Сидоркин  
Г.Е., Колпешников В.П., Шипунов В.А.

**(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВОЛОКОННОГО ИК-СВЕТОВОДА**

(57)

Использование: приборостроение.  
Сущность изобретения: сплавляют при  
580-680°C высокочистые мышьяк, серу и  
селен в вакуумированной кварцевой ампуле в  
течение 8-10 ч. Мышьяк и серу вводят

моносульфидом мышьяка, предварительно  
очищенным вакуумной дистилляцией с  
удельной скоростью испарения  
(0,8-1,0)  $\cdot 10^{-3}$  г/см<sup>2</sup>·с. Вытягивают из  
расплава полученного халькогенидного  
стекла световода, 1 табл.

BEST AVAILABLE COPY

1 A 7 6 6 1 2 7 1 S U

S U 1 7 2 1 9 9 7 A 1



(19) **SU** (11) **1 721 997** (13) **A1**  
(51) Int. Cl.<sup>6</sup> **C 03 B 37/023**

STATE COMMITTEE  
FOR INVENTIONS AND DISCOVERIES

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4808456/33, 02.04.1990

(48) Date of publication: 20.06.1996

(71) Applicant:  
Institut khimii vysokochistyykh veshchestv AN  
SSSR

(72) Inventor: Derjstiy G.G.,  
Churbanov M.F., Stetschikov I.V., Shopatkin  
G.E., Kolpashnikov V.P., Shipunov V.A.

(54) **METHOD OF FIBERGLASS IR LIGHT PIPE PRODUCTION**

(57) **Abstract:**

**FIELD:** Instrument-making industry, electronics and optical equipment. **SUBSTANCE:** highly purified arsenic, sulfur and selenium are melted together under temperature of 550 - 650 C in vacuumized quartz tube for 8 - 10 hours. Arsenic and sulfur are introduced in

the form of monosulfide of arsenic, that is preliminary purified by vacuum distillation with specific speed of evaporation of  $(0.8 - 1.0) \times 10^{-3}$  g/cm<sup>2</sup> s. Light pipe is drawn from molten bath of produced chalcogenide glass. **EFFECT:** decreased optical losses in light pipe. 1 tbl

BEST AVAILABLE COPY

1 A 7 6 6 1 2 7 1 U S

S U 1 7 2 1 9 9 7 A 1

Наоборот относится к оптической прозрачности к способам изготовления волоконных ИК-световодов, перспективных для передачи энергии излучения лазеров, особенно в лазерной хирургии, в приборах для технической диагностики электронных устройств и энергетических транспортных средств.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту является способ изготовления волоконного ИК-световода путем сплавления стекол мышьяковистых мышьяка, селена и мышьяка в вакуумированной кварцевой ампуле при  $750-800^{\circ}\text{C}$  в течение 8-10 ч и последующего вытягивания световода из расплава полученного халькогенидного стекла.

Оптические потери в световоде в области спектра 2-8 мкм составляют 400-1000 дБ/км.

Недостатком способа являются относительно высокие оптические потери.

Цель изобретения - снижение оптических потерь в световоде.

Поставленная цель достигается тем, что в известном способе изготовления волоконного ИК-световода путем сплавления мышьяковистых мышьяка, селена и мышьяка в вакуумированной кварцевой ампуле в течение 8-10 ч и последующего вытягивания из расплава полученного халькогенидного стекла световода, мышьяк и селен добавляют моносульфидами мышьяка, предварительно очищенными вакуумной дистилляцией с удельной скоростью испарения  $(0,8-1,0) \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$ , в сплавление ведут при  $550-650^{\circ}\text{C}$ .

Минимальные оптические потери в световоде, полученном предлагаемым способом в диапазоне длин волн 2-8 мкм, составляют 40-100 дБ/км.

Очищенную вакуумной дистилляцией с удельной скоростью испарения  $(0,8-1,0) \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$  позволяет эффективно очищать моносульфид мышьяка от гетерофазных микропримесей, водород- и водородсодержащих примесей ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и др.). Удельная скорость испарения  $(0,8-1,0) \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$ , температура  $550-650^{\circ}\text{C}$ , при которой ведут сплавление, были подобраны экспериментально и, как показал опыт, являются наиболее оптимальными для достижения цели изобретения.

При скорости испарения менее  $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$  моносульфид мышьяка переходит в твердое вещество, которое в этом случае переходит в режим сублимации. Очищенную моносульфида мышьяка сублимацией малоэффективна. Минимальные оптические потери в световоде, изготовленном с использованием моносульфида мышьяка, очищенного вакуумной перегонкой с удельной скоростью испарения менее  $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$ , составляют 400-600 дБ/км на длинах волн 2-8 мкм. Перегонка моносульфида мышьяка со скоростью испарения более  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$  также малоэффективна из-за повышения брызгообразования при дистилляции. Оптические потери в световоде, изготовленном с использованием моносульфида мышьяка, очищенного дистилляцией, со скоростью испарения более  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$ , составляет

400 дБ/км в области длин волн 2-8 мкм.

При температуре сплавления стекла менее  $550^{\circ}\text{C}$  затрудняется гомогенизация расплава, стекло из-за его высокой вязкости получается неоднородным по составу, что приводит к возрастанию нежелательного поглощения из-за рассеяния излучения во всем спектральном диапазоне пропускания. Это в свою очередь приводит к увеличению оптических потерь до 3000-5000 дБ/км на длинах волн 2-8 мкм. При температуре сплавления более  $850^{\circ}\text{C}$  наблюдается заметное возрастание интенсивности примесного поглощения водородсодержащих примесей (ОН и SH групп) на длинах волн 2,7; 4,02 и 6,3 мкм (оптические потери в световоде на таких длинах волн в этом случае составляют более 3000 дБ/км), что ограничивает область применения таких световодов, например, для передачи энергии JAG:Er<sup>3+</sup> ( $\lambda = 2,94 \text{ мкм}$ ), HF-, DF-, CO-лазеров.

Пример 1. В ампулу из высокоочищенного кварцевого стекла помещают 800 г моносульфида мышьяка, который очищают вакуумной дистилляцией со скоростью испарения  $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$  и отбирают 540 г дистиллята. К очищенному моносульфиду мышьяка добавляют 81 г селена, т.е. ее количество, необходимое для получения стеклообразующего состава  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Указанную смесь сплавляют при  $550^{\circ}\text{C}$  в течение 10 ч в вакуумированной оптической ампуле из высокоочищенного кварцевого стекла в течение 8 ч. Из полученного расплава вытягивают волоконный световод. Оптические потери в световоде определяют ИК-спектроскопическим методом области. Минимальные оптические потери в световоде составляют 44 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 2. Условия опыта, как в примере 1, только  $\text{As}_4\text{S}_4$  очищают вакуумной дистилляцией со скоростью испарения  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$ . Минимальные оптические потери в световоде составляют 100 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 3. Условия опыта, как в примере 1, только  $\text{As}_4\text{S}_4$  очищают вакуумной дистилляцией со скоростью испарения  $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$ . Минимальные оптические потери в световоде составляют 270 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 4. Условия опыта, как в примере 1, только  $\text{As}_4\text{S}_4$  очищают вакуумной перегонкой со скоростью испарения  $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$ . Перегонка переходит в режим сублимации. Минимальные оптические потери в световоде составляют 500 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 5. Условия опыта, как в примере 1, только  $\text{As}_4\text{S}_4$  очищают вакуумной перегонкой со скоростью испарения  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$ . Минимальные оптические потери в световоде составляют 400 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 6. Условия опыта как в примере 1, только смесь  $\text{As}_4\text{S}_4 + \text{S}$  нагревают до  $650^{\circ}\text{C}$ . Минимальные оптические потери в световоде составляют 88 дБ/км в области 2-8 мкм.

Пример 7. Условия опыта, как в примере 1, только смесь  $\text{As}_4\text{S}_4 + \text{S}$  нагревают до  $540^{\circ}\text{C}$ . Получают стекло неоднородное по составу. Минимальные оптические потери в световоде в диапазоне длин волн 2-8 мкм составляют 3000 дБ/км.

Пример 8. Условия опыта, как в примере 1, только смесь  $As_4S_4 + S$  нагревают до  $880^\circ C$ . Возрастает оптическая потеря на длинах волн 2,7; 4,05; 6,3 мкм до 3000 дБ/км. Минимальные оптические потери составляют 200 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 9. В ампулу из высококачественного кварцевого стекла помещают 800 г  $As_4S_4$ , который очищают вакуумной дистилляцией со скоростью испарения  $0,9 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>2</sup>·с и отбирают 540 г дистиллята  $As_4S_4$  в качестве очищенного продукта. К очищенному продукту добавляют 200 г селена, т.е. его количество, необходимое для получения стеклообразующего состава  $As_4S_4Se_2$ . Указанную смесь сплавляют при  $550^\circ C$  в вакуумированной отпаянной ампуле из высококачественного кварцевого стекла. Из полученного расплава вытягивают волоконный световод. Минимальные оптические потери в световоде определяют ИК-спектрометрией методом облучения. Минимальные оптические потери в световоде составляют 78 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 10. Условия опыта, как в примере 9, только  $As_4S_4$  очищают вакуумной дистилляцией со скоростью испарения  $1,0 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>2</sup>·с. Минимальные оптические потери составляют 93 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 11. Условия опыта, как в примере 9, только  $As_4S_4$  очищают вакуумной дистилляцией со скоростью испарения  $0,8 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>2</sup>·с. Минимальные оптические потери в световоде составляют 320 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 12. Условия опыта, как в примере 9, только  $As_4S_4$  очищают вакуумной перегонкой со скоростью испарения  $1,1 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>2</sup>·с. Минимальные оптические потери в световоде составляют 620 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 13. Условия опыта, как в примере 9, только смесь  $As_4S_4 + S$  нагревают до  $850^\circ C$ . Минимальные оптические потери в световоде составляют 84 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 14. Условия опыта, как в примере

9, только смесь  $As_4S_4 + S$  нагревают до  $840^\circ C$ . Получают стекло, неоднородное по составу. Минимальные оптические потери в световоде в диапазоне 2-8 мкм составляют 7000 дБ/км.

Пример 15. Условия опыта, как в примере 9, только смесь  $As_4S_4 + S$  нагревают до  $880^\circ C$ . Наблюдается возрастание оптической потери на длинах волн 2,7; 4,05 и 6,3 мкм до 4500 дБ/км. Минимальные оптические потери составляют 380 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Данные примеров сведены в таблицу.

Из таблицы видно, что световоды с минимальными оптическими потерями 40-100 дБ/км в области длин волн 2-8 мкм получают в том случае, когда предварительно моносulfид мышьяка очищают вакуумной дистилляцией со скоростью испарения  $(0,8-1,0) \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>2</sup>·с и сплавляют стекла ведут при  $550-850^\circ C$  (см. примеры 1,2,9,10,13). При очистке  $As_4S_4$  вакуумной перегонкой с удельной скоростью испарения ниже  $0,8 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>2</sup>·с или выше  $1,0 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>2</sup>·с оптические потери в световоде резко возрастают (см. примеры 3,4,5,11,12). Синтез стекла при температурах ниже  $550^\circ C$  и выше  $850^\circ C$  также ведет к резкому повышению оптических потерь (см. примеры 7,8,14,15).

В сравнении с прототипом предлагаемый способ позволяет снизить оптические потери в световоде с 400-1000 дБ/км до 40-100 дБ/км в области спектра 2-8 мкм. ТТТ1

#### Формула изобретения:

Способ изготовления волоконного ИК-световода путем сплавления высококачественных мышьяка, серы и селена в вакуумированной кварцевой ампуле в течение 8-10 ч и последующего вытягивания из расплава полученного халькогенидного стекла световода, отличающийся тем, что, с целью снижения оптических потерь в световоде, мышьяк и серу вводят моносulfидом мышьяка, предварительно очищенным вакуумной дистилляцией с удельной скоростью испарения  $(0,8-1,0) \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>2</sup>·с, а сплавление ведут при  $550-850^\circ C$ .

Условия получения халькогенидных стекол систем As-S  
и As-S-Se и достигнутые минимальные оптические потери  
в световодах

Состав стекла	Удельная скорость дистилля- ции г/см <sup>2</sup> ·с	Температу- ра синтеза стекла, °C	Минимальные оптические потери в диапазоне 2-8 мкм, дБ/км
1 As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,9·10 <sup>-3</sup>	550	44
2 As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1,0·10 <sup>-3</sup>	550	100
3 As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,8·10 <sup>-3</sup>	550	270
4 As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,7·10 <sup>-3</sup>	550	500
5 As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1,1·10 <sup>-3</sup>	550	400
6 As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,9·10 <sup>-3</sup>	650	88
7 As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,9·10 <sup>-3</sup>	540	3000
8 As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,9·10 <sup>-3</sup>	660	200
9 As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Se <sub>3</sub>	0,9·10 <sup>-3</sup>	550	76
10 As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Se <sub>3</sub>	1,0·10 <sup>-3</sup>	550	93
11 As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Se <sub>3</sub>	0,8·10 <sup>-3</sup>	550	320
12 As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Se <sub>3</sub>	1,1·10 <sup>-3</sup>	550	520
13 As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Se <sub>3</sub>	0,9·10 <sup>-3</sup>	650	84
14 As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Se <sub>3</sub>	0,9·10 <sup>-3</sup>	540	7000
15 As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Se <sub>3</sub>	0,9·10 <sup>-3</sup>	660	380

BEST AVAILABLE COPY

1 V 7 6 6 1 2 7 1 U S

8 U 1 7 2 1 0 0 7 A 1